

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年11月29日
Date of Application:

出願番号 特願2002-348466
Application Number:

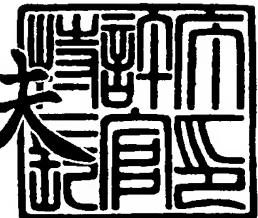
[ST. 10/C] : [JP2002-348466]

出願人
Applicant(s): 本田技研工業株式会社
ノーテープ工業株式会社
大同メタル工業株式会社

2003年10月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 H102-3501

【提出日】 平成14年11月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01G 9/016

H01G 9/058

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 村上 顯一

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 岩井田 学

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 小山 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府八尾市跡部本町3丁目1番19号 ノーテープ工業株式会社内

【氏名】 福嶋 俊明

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府八尾市跡部本町3丁目1番19号 ノーテープ工業株式会社内

【氏名】 川口 智彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県犬山市大字前原字天道新田 大同メタル工業株式会社内

【氏名】 尾崎 幸樹

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県犬山市大字前原字天道新田 大同メタル工業株式会社内

【氏名】 筒井 正典

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【住所又は居所】 東京都港区南青山2丁目1番1号

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代表者】 吉野 浩行

【特許出願人】

【識別番号】 591030721

【住所又は居所】 大阪府八尾市跡部本町3丁目1番19号

【氏名又は名称】 ノーテープ工業株式会社

【代表者】 田中 長兵衛

【特許出願人】

【識別番号】 591001282

【住所又は居所】 愛知県名古屋市中区栄2丁目3番1号 名古屋広小路ビルジング13階

【氏名又は名称】 大同メタル工業株式会社

【代表者】 判治 誠吾

【代理人】

【識別番号】 100096884

【弁理士】

【氏名又は名称】 未成 幹生

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053545

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101517

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気二重層コンデンサ用電極体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体シートと電極部形成シートとの間にカーボンブラックとグラファイトと樹脂成分とを含む導電性接着剤層を備えた電気二重層コンデンサ用電極体において、上記集電体シートの表面に差し渡し最外径が4～10μmで深さが4～15μmの凹部が1cm²あたり100,000個以上形成され、かつ上記集電体シートの全表面積に対する上記凹部の占有面積が50%以下であり、かつ上記グラファイトの粒度分布におけるピーク値が2.6～3.2μmであることを特徴とする電気二重層コンデンサ用電極体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、大容量・高出力の電気二重層コンデンサに使用するのに適した電気二重層コンデンサ用電極体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

電気二重層コンデンサは、従来の二次電池のように充放電において化学反応を伴わないため長寿命であり、かつ高サイクル特性を有し、さらに大電流による充放電が可能になるなどの特徴から、近年、新たな蓄電源として、また、車載用を始めとする各種機器の駆動用電源等として注目を集めており、特に、大容量・高出力の電気二重層コンデンサの開発が進められている。

【0003】

このような電気二重層コンデンサ用電極体の製造方法として、アルミニウム箔等の集電体シート上に導電性接着剤を塗布し、この導電性接着剤を介して電極部形成シートを接合する方法が知られている（例えば、特許文献1参照。）。この方法では、まず活性炭と導電性カーボンと結合剤と溶媒とを加えて混練し、圧延・乾燥することによって電極部形成シートを得、続いてカーボンブラックやグラファイト等の導電性フィラーとポリビニルアルコール（PVA）等の樹脂成分か

らなる結着剤とを混合して導電性接着剤を調製する。次にこの導電性接着剤を集電体シート上に塗布して集電体シート上に接合後、乾燥する。

【0004】

この導電性フィラーとしては、粒径の小さいもので接触表面積を増やして接着力を確保し、粒径の大きなものでマクロな導電パスを確保するという観点から、小粒径の粒子であるカーボンブラックと大粒径の粒子であるグラファイトを併用することが知られている（例えば、特許文献2参照。）。

【0005】

【特許文献1】

特開平11-162787号公報（要約書）

【特許文献2】

特開平7-201663号公報（要約書）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、単にカーボンブラックとグラファイトを併用するのみでは、コンデンサの初期抵抗を低く抑えられないという問題や、接着力が向上しないなどの問題があり、逆に性能が悪化する場合もある。なお、前記の【特許文献2】には、どのようなカーボンブラック、グラファイトを用いたら良いかとの記載はない。また、車載用駆動電源として用いる場合には、過酷な環境で使用されることから電解液が高温になり、接着力の低下からくる界面剥離の問題が顕著となる。

【0007】

本発明は、上記状況に鑑みてなされたもので、導電性接着剤中の導電性フィラーであるグラファイトの粒径を最適化することによってセルの初期抵抗を低く抑え、かつ接着力を確保して経時による抵抗の上昇を抑制できる電気二重層コンデンサ用電極体を提供する。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の電気二重層コンデンサ用電極体は、集電体シートと電極部形成シートとの間にカーボンブラックとグラファイトと樹脂成分とを含む導電性接着剤層を

備えた電気二重層コンデンサ用電極体において、上記集電体シートの表面に差し渡し最外径が $4 \sim 10 \mu\text{m}$ で深さが $4 \sim 15 \mu\text{m}$ の凹部が 1cm^2 あたり $100,000$ 個以上形成され、かつ上記集電体シートの全表面積に対する上記凹部の占有面積が 50% 以下であり、かつ上記グラファイトの粒度分布におけるピーク値が $2.6 \sim 3.2 \mu\text{m}$ であることを特徴としている。

【0009】

上記のように、粒度分布におけるピーク値が $2.6 \sim 3.2 \mu\text{m}$ である本発明のグラファイトは、マクロな導電パスを確保することができ、かつ集電体シートの表面に形成された凹部に好適に入り込むことにより接着性を向上させることができる。グラファイトの粒度分布におけるピーク値がこの範囲より小さいと、もはや大粒径のカーボン粒子としての機能を損ない、マクロな導電パスが失われて導電性接着剤の固有抵抗が増加する。一方、グラファイトの粒度分布におけるピーク値がこの範囲より大きいと、粒子間の接触面積が減少し、また集電体シートの表面に形成された凹部に入り込むことが困難になるため接着力が弱まり、界面剥離を起こしやすくなる。

【0010】

上記構成の本発明の電気二重層コンデンサ用電極体では、グラファイトの粒度分布におけるピーク値が $2.6 \sim 3.2 \mu\text{m}$ であるため、マクロな導電パスの良好な確保ができ、セルの初期抵抗を低く抑えることができる。また、同時に、上記のような粒度分布におけるピーク値を持つグラファイトは、集電体シートの表面に形成されている凹部に入り込むことができるため、従来よりも接着力が向上し、結果として経時によるセルの抵抗上昇を抑制することが可能である。

【0011】

本発明で用いる集電体シートの表面性状は、差し渡し最外径が $4 \sim 10 \mu\text{m}$ で深さが $4 \sim 15 \mu\text{m}$ の凹部を単位面積(1cm^2)あたり $100,000$ 個以上有し、その面積が 50% 以下の占有率であることを特徴としている。本発明の集電体シートとしては、各種の金属箔を用いることができるが、一般的にはアルミニウム箔が好適である。特に本発明においては、アルミニウム箔の表面にエッチング処理を施したものを使用しており、このエッチング処理により生じた表面の

微細な凹部に導電性接着剤中のカーボン粒子が入り込むことにより強固に接着され、導電性接着剤と集電体シートの界面剥離を抑制することが可能である。本発明で用いたアルミニウム箔の電子顕微鏡写真を図1及び図2に示した。図1は、エッティング処理を施したアルミニウム箔の表面の電子顕微鏡写真であり、微細な凹部が形成されていることが分かる。図2は、エッティング処理を施したアルミニウム箔の断面の電子顕微鏡写真であり、凹部の深さを示している。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。

本発明の導電性接着剤は、導電性フィラーと接着剤と分散剤を備えていると好適である。ここで、導電性フィラーとしては、カーボンブラック、グラファイト等の炭素系粒子が望ましく、さらには、大小の導電性カーボン粒子を共に備えていることが望ましい。

【0013】

大粒径のカーボン粒子は、マクロな導電パスを確保することができるため、導電性接着剤の固有抵抗を低くすることができ、セルの初期抵抗を低く抑えることができる。しかしながら、大粒径のカーボン粒子のみでは、マクロな導電パスは確保できる反面、接着力・接触面積に乏しく接着界面で容易に剥離してしまうという問題を有している。一方、小粒径のカーボン粒子は、粒子どうしを密に充填させることができるために、接着力・接触面積の観点からは好ましい。しかしながら、マクロな導電パスに乏しく、導電性接着剤の固有抵抗を増加させてしまう。よって、大小の導電性カーボン粒子を共に備えていることが望ましい。

【0014】

本発明の導電性接着剤においては、大粒径のカーボン粒子としてはグラファイトを、小粒径のカーボン粒子としてはカーボンブラックを添加している。添加する割合は、30:70~70:30の範囲が好ましく、本発明ではより好ましい55:45の割合で添加させている。

【0015】

本発明の導電性接着剤では接着剤としてポリビニルアルコールを用いているが

、特にこれのみに限定されるものではなく、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、エチレン酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、ポリビニルブチラール、ニトロセルロース、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンアクリロニトリルゴム、ネオプレンゴム、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等、他の樹脂を用いることもできる。

【0016】

本発明の導電性接着剤に用いる溶媒としては、水以外にもメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、トリクロロエチレン、ジメチルホルムアミド、エチルエーテル、アセトン等、各種の溶媒を単独又は複数種類混合して用いることができる。

【0017】

本発明の導電性接着剤においては、分散剤としてカルボキシメチルセルロース(CMC)を用いている。これは、導電性フィラーであるカーボンブラック及びグラファイトの凝集を防ぐためである。

【0018】

【実施例】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明する。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

1. グラファイトの粒度分布測定

グラファイトの粒径を変化させた電気二重層コンデンサを作製するため、まずグラファイトの粒度分布測定を行った。測定試料(グラファイト)A～Jの0.1 gをイソプロピルアルコール10 g及び水10 gを混合した溶媒で希釈し、38 kHzの超音波を10分間当てて均一に分散させ、マイクロトラック粒度分析計(HRA MODEL 9320-X100、日機装(株)製)で粒度分布を測定した。測定は1試料につき3回、1回あたり30秒間を行い、得られた平均値を測定結果とした。

【0019】

上記測定試料(グラファイト)A～Jの粒度分布のピークの値はそれぞれ2.

0 μ m、2. 3 μ m、2. 5 μ m、2. 8 μ m、3. 0 μ m、3. 2 μ m、3. 5 μ m、4. 0 μ m、5. 0 μ m、10. 0 μ mであった。これらを実施例の導電性接着剤A～Jの原料とした。

【0020】

2. 導電性接着剤の配合

以下の配合の原料を混合・攪拌し、実施例の導電性接着剤を得た。なお、これら材料のうちグラファイトについては、前記測定により粒度分布のピークが2. 0～10. 0 μ mのものを用意し、それぞれ導電性接着剤A～Jとした。

・ポリビニルアルコール

(クラレポバールR-1130、(株)クラレ製) 3重量%

・カーボンブラック(粒径0. 2 μ m、電気化学工業(株)製) 10重量%

・グラファイトA～J

(粒径2. 0～10 μ m、日本黒鉛工業(株)製) 10重量%

・カルボキシメチルセルロース(分散剤、第一工業製薬(株)製) 3重量%

・精製水 74重量%

【0021】

3. 電極部形成シートの作製

以下の配合の原料を混合・攪拌し、原料粉体の均一分散を行った。次に、この混合物を混練装置に移し、0. 5±0. 05 MPaの条件下で2軸混練による一体化処理を10分間行い、固形物を得た。次に、この固形物を粉碎し、粉碎粉を得た。続いてこの粉碎粉をカレンダーロールを用いてプレシート成形し、さらに圧延ロールを用いた圧延工程により、シートの厚みを調整し、実施例の電極部形成シートを得た。

・活性炭粉末(KH-1200、呉羽化学工業(株)製) 80重量%

・導電性カーボン(デンカブラック、電気化学工業(株)製) 10重量%

・PTFE樹脂(テフロン(登録商標)6J、三井デュポンフロロケミカル(株)製) 10重量%

【0022】

4. 電極の作製

長尺のアルミニウム箔（ED-402H、日本ケミコン（株）製）の表面に上記の導電性接着剤Aをグラビアロールで塗布し、その後導電性接着剤層上に上記で得られた電極部形成シートを重ね合わせて接合し、ニップ圧0.1MPaでロールプレスで加圧接合した。このシートを160℃で12時間真空乾燥し、実施例の電極Aを得た。さらに、上記の導電性接着剤Aを導電性接着剤B～Jに置き換えた以外は同様の方法で、実施例の電極B～Jを作製した。

【0023】

5. 実施例の評価

電気二重層コンデンサは、多数直列接続されたものが自動車などの搭載されて用いられるため、経時による充放電特性の低下は好ましくないという観点から、実施例の各電極A～Jを用いて作製された電気二重層コンデンサの単セルについて耐久試験を行った。耐久試験は、45℃の温度下で2.5Vの電圧を2000時間印加することで行った。単セルの初期抵抗及び耐久試験後の抵抗上昇率の測定結果を表1に示す。ただし、初期抵抗値は実際の値ではなく、電極A～J中で最低の値を示したものとし、比較した値である。同様に耐久試験後の抵抗値も、初期抵抗値を100として比較した値である。

【0024】

【表1】

	グラファイトの粒度分布におけるピーク値(μm)	セル抵抗(初期)	セル抵抗(1000時間後)
電極A	2.0	150	—
電極B	2.3	110	—
電極C	2.5	105	—
電極D	2.8	100	110
電極E	3.0	100	110
電極F	3.2	100	110
電極G	3.5	100	120
電極H	4.0	100	135
電極I	5.0	100	145
電極J	10.0	100	—

【0025】

電極A～Cは高い初期抵抗値を示したが、これはグラファイトの粒径が小さすぎるため、マクロな導電パスが形成されなかったと考えられる。電極G～Iは、耐久試験後の抵抗上昇が著しかった。これは、グラファイトの粒径が大きすぎるため、集電体シートとの接着力が不足し、接着界面にて剥離が起こったためと考えられる。電極Jも同様に、グラファイトの粒径が大きすぎるために集電体シートとの接着力が不足し、耐久試験後に接着界面の剥離が起こったと考えられる。

【0026】

図3は、実施例の電気二重層コンデンサに含まれるグラファイトの粒径（粒度分布におけるピーク値）と、セルの初期抵抗の関係を示すグラフである。前述のように、グラファイト粒径が大きいほどマクロな導電パスが確保できるため、良好な初期抵抗を示すことが分かる。本発明では、 $2.6 \mu\text{m}$ 以上のものが好適であると言える。

【0027】

図4は、実施例の電気二重層コンデンサに含まれるグラファイトの粒径（粒度分布におけるピーク値）と、耐久試験の経過時間に伴う抵抗上昇率を示すグラフ

である。前述のように、グラファイトの粒径が小さいほど集電体シートの凹部に入り込んで強固に接着されるため、抵抗上昇率が抑制されていることが分かる。本発明では、3. 2 μm 以下のものが好適であると言える。

【0028】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明は、集電体シートの表面に差し渡し最外径が4～10 μm で深さが4～15 μm の凹部が1 cm^2 あたり100,000個以上形成され、かつ上記集電体シートの全表面積に対する上記凹部の占有面積が50%以下であり、かつ上記グラファイトの粒度分布におけるピーク値が2.6～3.2 μm であることを特徴としており、この発明により、初期抵抗を低く抑え、かつ経時による抵抗の上昇を抑制できる電気二重層コンデンサ用電極体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例のエッチングアルミニウム箔の表面を示す電子顕微鏡写真である。

【図2】 実施例のエッチングアルミニウム箔の断面を示す電子顕微鏡写真である。

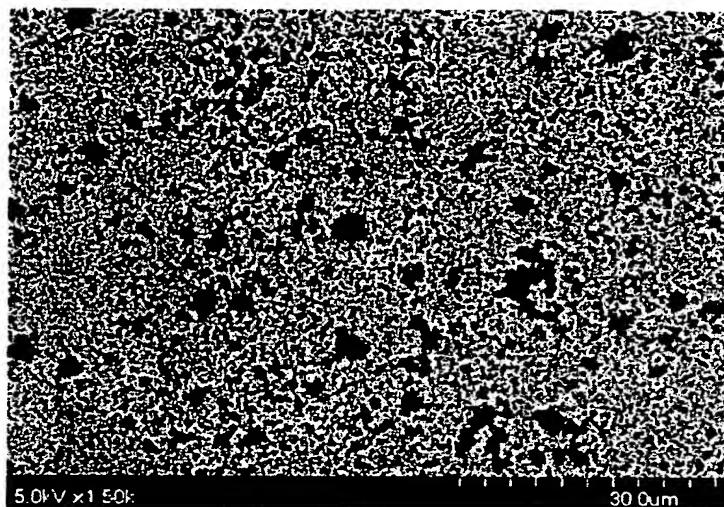
【図3】 実施例のグラファイト粒径（粒度分布におけるピーク値）とセル抵抗の関係を示すグラフである。

【図4】 実施例のグラファイト粒径（粒度分布におけるピーク値）と抵抗上昇率の関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図1】

図面代用写真

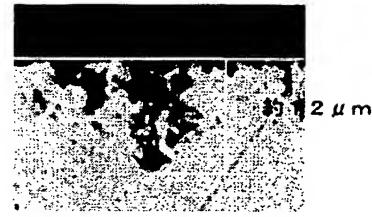
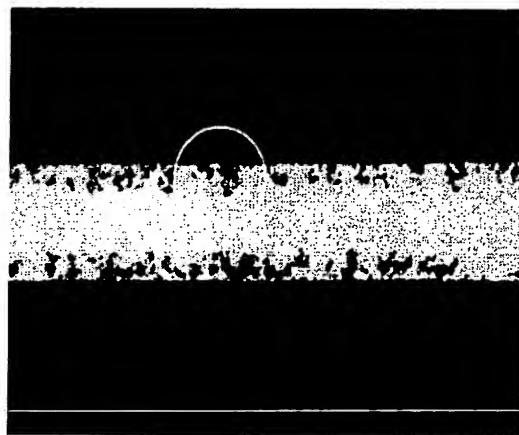


【図2】

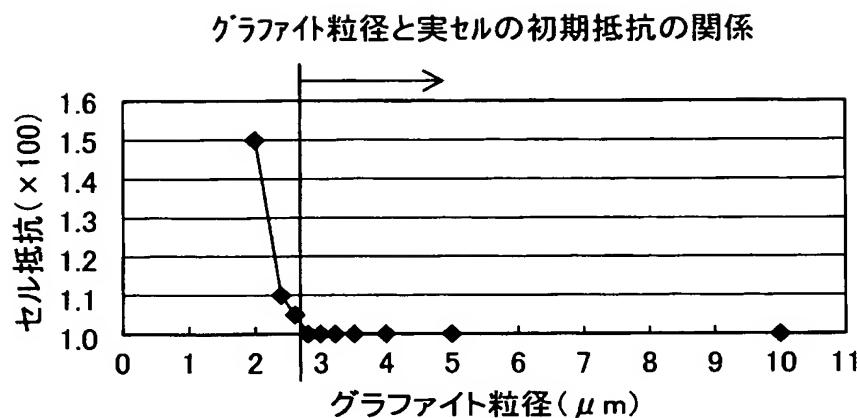
図面代用写真

(a)

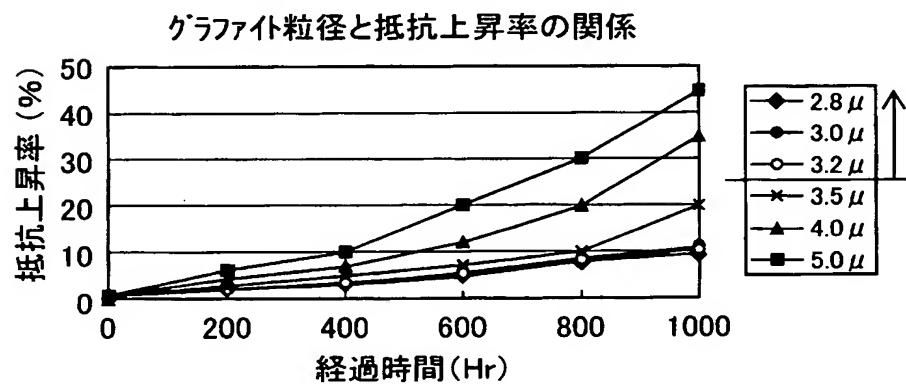
(b)



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 初期抵抗が低く、かつ経時による抵抗の上昇を抑制できる電気二重層コンデンサ用電極体を提供する。

【解決手段】 導電性接着剤中に添加させるグラファイトの粒度分布のピーク値を2.6～3.2 μm とし、かつ集電体シートの表面に径が4～10 μm で深さが4～15 μm の凹部を1cm²あたり100,000個以上形成し、かつ集電体シートの全表面積に対する凹部の占有面積を50%以下とする。

【選択図】 なし

認定・付力口小青幸

特許出願の番号	特願 2002-348466
受付番号	50201815262
書類名	特許願
担当官	佐々木 吉正 2424
作成日	平成 14 年 12 月 2 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000005326
【住所又は居所】	東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】	本田技研工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】	591030721
【住所又は居所】	大阪府八尾市跡部本町 3 丁目 1 番 19 号
【氏名又は名称】	ノーテープ工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】	591001282
【住所又は居所】	愛知県名古屋市中区栄二丁目 3 番 1 号 名古屋広 小路ビルヂング 13 階
【氏名又は名称】	大同メタル工業株式会社

【代理人】

【識別番号】	100096884
【住所又は居所】	東京都中央区京橋 2 丁目 6 番 14 号 日立第 6 ビ ル 4 階 未成国際特許事務所
【氏名又は名称】	未成 幹生

次頁無

特願 2002-348466

出願人履歴情報

識別番号 [00005326]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区南青山二丁目1番1号
氏 名 本田技研工業株式会社

特願2002-348466

出願人履歴情報

識別番号 [591030721]

1. 変更年月日 1991年 1月25日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府八尾市跡部本町3丁目1番19号
氏名 ノーテープ工業株式会社

特願2002-348466

出願人履歴情報

識別番号 [591001282]

1. 変更年月日 1990年12月27日
[変更理由] 新規登録
住 所 愛知県名古屋市北区猿投町2番地
氏 名 大同メタル工業株式会社

2. 変更年月日 2002年 9月17日
[変更理由] 住所変更
住 所 愛知県名古屋市中区栄二丁目3番1号 名古屋広小路ビルヂング13階
氏 名 大同メタル工業株式会社